

Uticaj grafenskih nanotraka na mikrostrukturu i mehanička svojstva bezolovnog lema Sn-0,7Cu

MILAN M. NEDELJKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

ORCID: 0000-0002-7927-1334

SRBA A. MLADENOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

ORCID: 0000-0002-3844-7399

JASMINA LJ. PETROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

ORCID: 0000-0002-9131-339X

IVANA I. MARKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor,

ORCID: 0000-0003-4431-9921

UROŠ S. STAMENKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor,

ORCID: 0000-0002-7579-2159

AVRAM S. KOVAČEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor,

ORCID: 0000-0003-4009-4876

Originalni naučni rad

UDC: 669.65'35

621.791.35

DOI: 10.5937/tehnika2404435N

Brojna istraživanja i studije o kompozitnim lemnim materijalima imala su za cilj da razviju komercijalne bezolovne lemове. Proizvodnja različitih vrsta „ekoloških“ lemova je ozbiljno istraživana širom sveta kao alternativa lemovima na bazi olova. U radu je ispitivan uticaj grafenskih nanočestica na mikrostrukturu, gustinu i mikrotvrdoću bezolovnog lema Sn-0,7Cu. U nanokompozitnom lemu, dobijenom metodom metalurgije praha, grafen, koji ima ulogu ojačivača, se nalazi u obliku grafenskih nano traka (GNT). Cilj rada bio je da se ustanovi uticaj različitog masenog sadržaja grafena na mehaničke i fizičke osobine lema. Zapaženo je da su čestice GNT-a ravnomerno raspoređene duž granica zrna, što je rezultiralo finijom dendritnom β -Sn strukturom i većim vrednostima mikrotvrdoće. Dodavanje čestica GNT-a u matricu lema Sn-0,7Cu povećalo je vrednosti mikrotvrdoće za 15%, dok je gustina kompozitnog lema neznatno smanjena.

Ključne reči: bezolovne lemne legure, grafenske nano trake, metalurgija praha

1. UVOD

Lemni materijali imaju važnu ulogu u dobijanju kvalitetnog lemnog spoja. Od njih se zahteva da imaju dobre mehaničke osobine i izuzetnu električnu i toplotnu provodljivost. Ranijih godina, najčešće su koriš-

ćeni lemovi na bazi olova. S obzirom na toksičnost olova i opasnost koju predstavlja po ljudsko zdravlje, iskazana je potreba njegove eliminacije iz lemnih legura [1-3]. Mnoge zemlje su počele da preduzimaju odgovarajuće mere u smislu donošenja propisa koji ograničavaju ili zabranjuju upotrebu olova u elektronici. Evropska unija (EU) usvojila je dve direktive: Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) and the Restriction of the use of Certain Hazardous Substances (RoHS) [4-9].

Osvajanje proizvodnje bezolovnih lemnih legura postao je veliki izazov za mnoge istraživače. Novi

Adresa autora: Milan Nedeljković, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Vojske Jugoslavije 12

e-mail: mnedeljkovic@tfbor.bg.ac.rs

Rad primljen: 14.05.2024.

Rad prihvaćen: 28.05.2024.

lemni materijali morali su imati nisku temperaturu topljenja, visoku kvašljivost, dobre mehaničke i električne osobine. Takođe, neophodno je da ovi lemovi poseduju dobru korozionu postojanost u različitim sredinama i pri različitim temperaturama. Trenutno se u upotrebi najviše koriste lemovi od legura iz sistema Sn-Cu, Sn-Ag i Sn-Ag-Cu [10-12]. Na bazi ovih legura, proizvode se i kompozitni lemnii materijali, dodavanjem različitih ojačivača u osnovnu matricu.

Postoje različite metode za sintezu kompozitnog lema, ali najčešće se primenjuje metoda metalurgije praha (MP). Kao ojačivači najčešće se koriste različite čestice karbida, oksida, nitrda i borida: SiC, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, ZnO, Si₃N₄ i TiB₂. Tsao i Chang su u svojim istraživanjima došli do zaključka da dodavanje nanočestica TiO₂ lemovima sistema Sn-Ag-Cu, značajno smanjuje prosečnu veličinu i razmak između čestica Ag₃Sn [13]. Nai i saradnici su uspešno sintetisali nanokompozitni lem sistema Sn-Ag-Cu ojačan višeslojnim ugljeničnim nanocevcicama (MWCNTs) i postigli bolju kvašljivost i mehaničke osobine u poređenju sa čistim lemom [14]. Han i saradnici su istraživali nanokompozitne lemove sistema Sn-Ag-Cu ojačane ugljeničnim nanocevcicama sa prevlakom od Ni i otkrili da gustina nanokompozitnog lema opada sa povećanjem masenog udela ojačivača, dok se dimenzionalna stabilnost poboljšava [15].

U novije vreme, sve više se istražuje uticaj nano materijala, zasnovanih na različitim alotropskim modifikacijama ugljenika, na osobine kompozitnih leмова. Alotropske modifikacije ugljenika međusobno se razlikuju po fizičkim, hemijskim i morfološkim osobinama. To je posledica njihove različite atomske strukture i različitog međusobnog načina vezivanja atoma ugljenika [16].

Prva poznata alotropska modifikacija ugljenika je grafit. On ima slojevit strukturu, pri čemu jedan njegov sloj predstavlja modifikaciju koja je poznata kao grafen. Grafen predstavlja prvi prirodni dvodimenzionalni (2D) atomski kristal debljine jednog atoma, koji je privukao pažnju naučnika još 1947. godine kada su i počela njegova teorijska istraživanja. On se sastoji od atoma ugljenika koji se nalaze u heksagonalnoj sp² hibridizovanoj kristalnoj rešetki. Atomi ugljenika su u rešetki povezani jakim kovalentnim vezama [17].

Zbog guste mreže sp² veza, grafen predstavlja najjači i najtanji proučavan dvodimenzionalni materijal. Sa druge strane, grafen je veoma plastičan materijal, koji pod dejstvom sabijanja i zatezanja dobija oblik talasastog sloja [18-20]. Pride, poseduje izuzetne termičke osobine i visoku toplotnu provodljivost na sobnoj temperaturi koja je 20 puta veća od bakra. Takođe se odlikuje dobrim električnim osobinama. Ovakva sposobnost grafena ka deformaciji u kombinaciji sa

izvanrednim električnim i toplotnim osobinama, može da se iskoristi za potencijalne primene u medicini, elektronici, kao i u zaštiti životne sredine [21].

Za izradu kompozitnih lemnii legura najčešće se koristi grafen u obliku grafenskih nanotraga (GNT). One predstavljaju jednodimenzioni (1D) nanomaterijal koji nastaje nagrizanjem ili oblikovanjem grafena duž jednog pravca [18]. To je materijal čija širina i visina iznose svega nekoliko nanometara i mnogo su manje od dužine traka, koje mogu dostići i nekoliko mikrona [22, 23]. Jedinstvene strukturne, električne, optičke i magnetne osobine ovih materijala, privukle su pažnju velikog broja istraživača [24, 25].

Međutim, do sada nije detaljno istražen efekat GNT-a kao ojačivača u legurama za lemljenje Sn-0,7Cu. Osnovni cilj ovog istraživanja je bolje razumevanje uticaja dodavanja malih količina GNT-a na razvoj mikrostrukture, gustine i mikrotvrdoće legura za lemljenje. Za potrebe ovih istraživanja, kompozitni lemovi ojačani GNT-a dobijeni su korišćenjem tehnike MP. Fizička i mehanička svojstva nanokompozitnog lema su detaljno ispitivana i upoređivana sa svojstvima Sn-0,7Cu lema.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

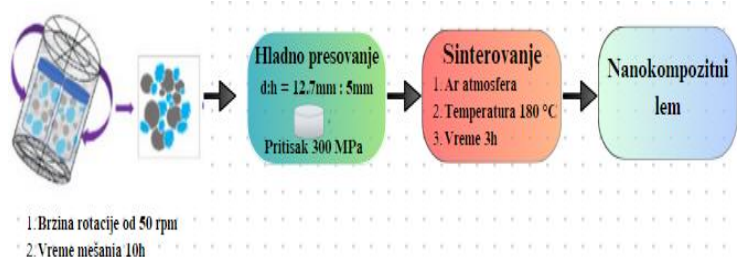
Materijali korišćeni u ovom istraživanju su prah kalaja (Sn), bakra (Cu) i nano čestice GNT. Prosečna veličina čestica atomiziranih prahova Sn (čistoće 99,90%) i Cu (čistoće 99,96%), bila je u rasponu od 45 µm do 65 µm. Čestice GNT, imale su prosečnu dužinu od 3-6 µm i debljinu od 3-5 nm.

Prilikom dobijanja kompozitnog lema najpre je Sn legiran Cu i tako formirana legura Sn-0,7 Cu, a zatim su dodavane GNT kao ojačivač u određenom masenom odnosu (tabela 1). Mešanje je vršeno u Turbula T2F triksijalnom mikseru tokom 10 sati bez upotrebe veziva.

Tabela 1. Nanokompozitni lem Sn-0,7Cu sa različitim masenim sadržajem GNT-a

Nanokompozitni lem	Sadržaj GNT-a (mas.%)
Sn-0,7Cu	0
Sn-0,7Cu-0,02GNT	0,02
Sn-0,7Cu-0,05GNT	0,05
Sn-0,7Cu-0,08GNT	0,08

Nakon toga, 5 grama svake homogenizovane smeše presovano je korišćenjem hidraulične prese Mohr-Federhaff-Losenhausen pod pritiskom od 300 MPa kako bi se dobio otpresak prečnika 12,7 mm i visine 5 mm. Ovako dobijeni otpresci su zatim sinterovani u peći na 180°C tokom 3 sata u atmosferi argona. Na slici 1 data je šematska ilustracija postupka dobijanja nanokompozitnog lema metodom MP.



Slika 1 - Šematski prikaz dobijanja nanokompozitnog lema

Mikrostrukturalna karakterizacija

Mikrostrukturne promene sinterovanih, nanokompozitnih leмова, su posmatrane na metalografski obrađenim, poliranim i nagriženim uzorcima kako bi se uočile i analizirale morfološke karakteristike zrna, pora i intermetalnih jedinjenja. Analiza mikrostrukture sprovedena je primenom optičke mikroskopije (OM), na optičkom mikroskopu „Reichert MeF2“ sa uvećanjem od 1.000 puta i skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS), na skenirajućem elektronskom mikroskopu „Jeol JSM 6610LV“. Rastvor za nazgrizanje je napravljen mešanjem 2 vol.% HCl, 3 vol.% HNO₃ i 95% metanola.

Merenje gustine

Gustina nanokompozitnog lema određena je korišćenjem Arhimedove metode. Suvi uzorci su naizmenično postavljeni na platformu za merenje na vazduhu i izmerena je masa m_1 . Nakon toga, uzorci su potpuno uronjeni u destilovanu vodu i izmerena je masa m_2 . Za svaki uzorak, izvršeno je najmanje tri merenja kako bi se odredila pouzdanost rezultata. Gustina uzoraka je izračunata korišćenjem jednačine (1).

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_1} \times \rho_1 \quad (1)$$

gde je ρ gustina uzorka (g/cm^3), a ρ_1 je gustina destilovane vode (g/cm^3).

Merenje mikrotvrdoće

Za merenje mikrotvrdoće korišćena je Vickersova metoda. Merenja su vršena na uređaju za merenje

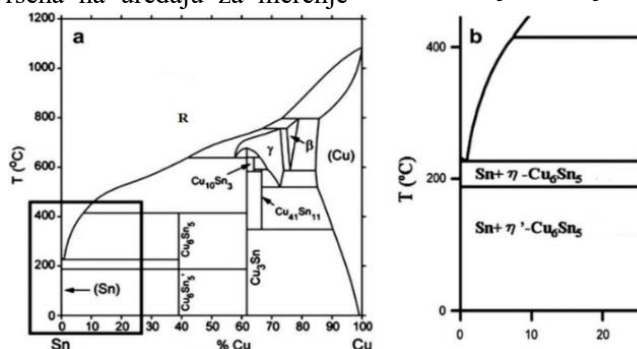
mikrotvrdoće „PMT 3“. Pri merenju mikrotvrdoće od izuzetne je važnosti da površina, na kojoj se vrši merenje, bude izuzetno ravna. Stoga su površine uzoraka brušene i polirane. Svi testirani uzorci su pripremljeni na isti način. S obzirom da je nanokompozitni lem veoma mek, korišćena je sila utiskivanja intenziteta 0,05N u trajanju od 15 sekundi. Proces je ponovljen šest puta, a rezultat merenja je dobijen kao srednja vrednost svih merenja.

3. DISKUSIJA REZULTATA

Mikrostruktura

Istraživanje mikrostrukture od velikog je značaja za razvoj bezolovnog lema. Prema faznom dijagramu stanja Sn-Cu (slika 2) stabilne intermetalne faze ispod 300°C su ϵ i η faza. Faza ϵ je približnog sastava Cu_3Sn i predstavlja intermetalno jedinjenje elektronskog tipa sa odnosom 7:4, dok faza η predstavlja jedinjenje Cu_6Sn_5 koje nastaje peritektičkom reakcijom na 415°C ili primarnom kristalizacijom iz rastopa. Eutektička reakcija $R \rightarrow \beta\text{-Sn} + \eta$ (Cu_6Sn_5) javlja se na temperaturi od 227°C i pri sadržaju Cu od 0,7%. $\beta\text{-Sn}$ predstavlja alotropsku modifikaciju kalaja, koji ima srebrnu boju i dobru plastičnost.

Na temperaturi od 13,2°C dolazi do transformacije $\beta\text{-Sn}$ u $\alpha\text{-Sn}$ (kalajna kuga). $\alpha\text{-Sn}$ je sive boje i veoma je krt. U temperaturnom intervalu između 189°C i 186°C dolazi do sređivanja kristalne rešetke η faze i nastaje sređena η' faza. Ova transformacija čvrste faze ima značajan uticaj na kvalitet lemnog spoja [26, 27].



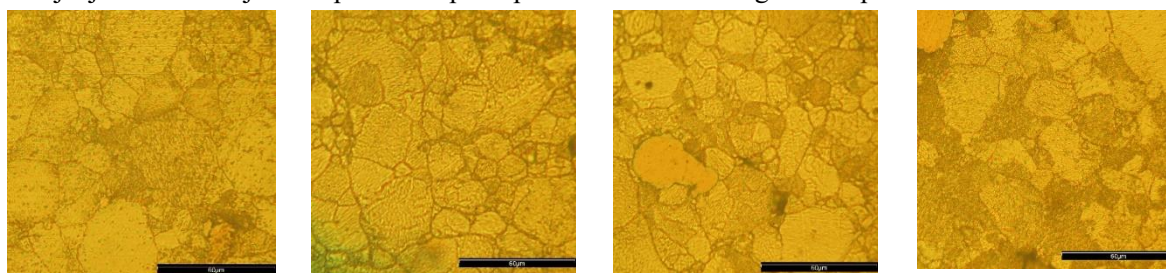
Slika 2 - (a) Fazni dijagram Sn-Cu, (b) uvećanje ugla bogatog na Sn [26]

Na slici 3 prikazane su mikrostrukture lema Sn-0,7Cu i nanokompozitnog lema Sn-0,7Cu pri razli-

čitom sadržaju GNT-a. Čestice prahova Sn i Cu, korišćene u ovom ispitivanju bile su sfernog oblika. U pro-

cesu sinterovanja došlo je do minimalne difuzije na površini čestica, što je dovelo do njihovog sporog i postepenog rasta sa porastom temperature. Minimalna difuzija je bila dovoljna da presovan prah postane

kompaktan. Temperatura sinterovanja nije bila dovoljna za pojavu eutektičke faze, pa su čestice bakra ostale raspoređene u matrici kalaja. U strukturi se takođe mogu uočiti pore.



a)

b)

c)

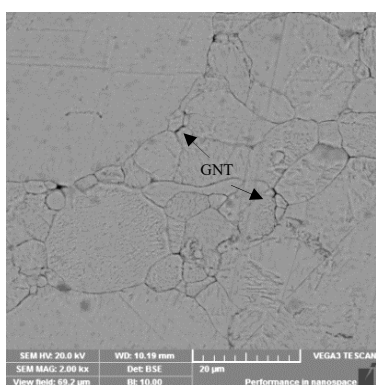
d)

Slika 3 - Optičke mikrofotografije pri uvećanju od 1000x: (a) Sn-0,7Cu; (b) Sn-0,7Cu-0,02% GNT; (c) Sn-0,7Cu-0,05% GNT; (d) Sn-0,7Cu-0,08% GNT

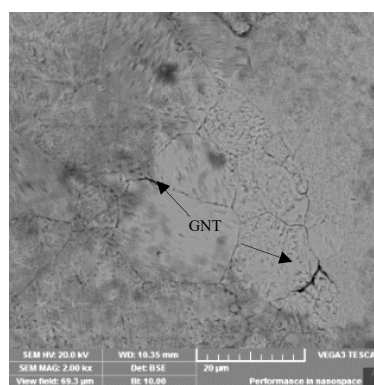
Slika 3a predstavlja mikrostrukturu čistog lema Sn-0,7Cu. Na mikrofotografijama 3b, 3c i 3d su predstavljeni uzorci koji sadrže GNT. Pri masenom sadržaju od 0,02% (slika 3b) slabo je uočljivo prisustvo GNT-a u nanokompozitnom lemu. Pri većem sadržaju GNT-a (slike 3c i 3d) od 0,05% i 0,08%, njihovo prisustvo je uočljivije i raspoređene su

po granicama zrna. U radu Yanga i saradnika može se videti da sa daljim povećanjem masenog sadržaja GNT-a iznad 0,08%, čestice GNT-a imaju tendenciju aglomeracije po granicama zrna [29].

Slika 4 prikazuje SEM mikrofotografije uzoraka pri sadržaju GNT-a od 0,05% i 0,08%. I u ovom slučaju zapaža se distribucija GNT-a po granicama zrna.

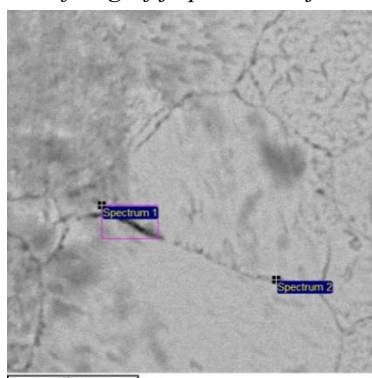


a)

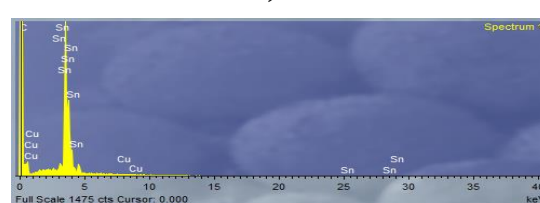


b)

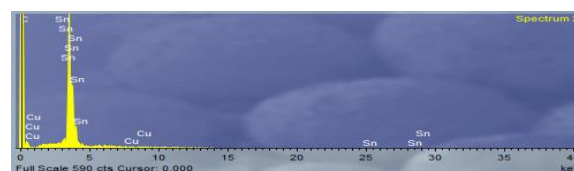
Slika 4 - SEM mikrofotografije pri uvećanju od 2000x: a) Sn-0,7Cu-0,05% GNT; b) Sn-0,7Cu-0,08% GNT



a)



b)



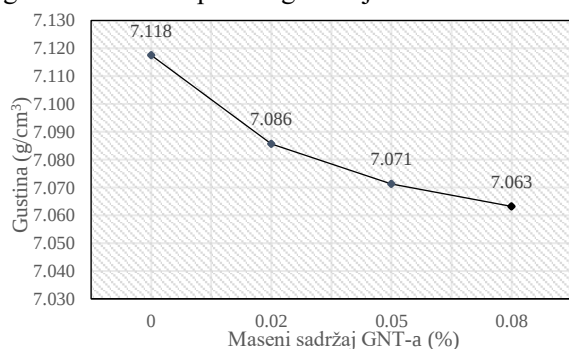
Slika 5 - Rezultati SEM-EDS analize nanokompozitnog lema Sn-0,7Cu-0,08%GNT-a: (a) SEM mikrofotografija za dve odabrane površine; (b) EDS spekter za dve odabrane površine

Analiza mikrostrukture pokazala je da nanokompozitni lemovi Sn-0,7Cu-0,05% GNT i Sn-0,7 Cu-0,08% GNT imaju ujednačenu i sitnozrnu mikrostrukturu u odnosu na polazni lem Sn-0,7Cu gde su kristalna zrna krupnija. GNT su uglavnom raspoređene po granicama zrna. Sa povećanjem masenog sadržaja GNT-a dolazi do usitnjavanja zrna. Na osnovu ove činjenice može se pretpostaviti da sa jedne strane, čestice GNT-a deluju kao centri heterogene nukleacije koji dovode do usitnjavanja zrna, dok sa druge strane, što je veći sadržaj GNT to je značajniji efekat barijere koji sprečava rast zrna.

SEM mikrofotografija i EDS spektri za dve odabrane površine za nanokompozitni lem Sn-0,7Cu-0,08%GNT prikazane su na slici 5. Na osnovu položaja pikova na apcisi utvrđeno je prisustvo hemijskih elemenata Sn, Cu i ugljenika (C). Na ordinati, na osnovu intenziteta pikova izraženim u brojevima impulsa, dobijena je koncentracija elemenata.

Gustina

Promena gustine nanokompozitnog lema u zavisnosti od masenog sadržaja GNT-a prikazana je na slici 6. Sa povećanjem masenog sadržaja GNT-a gustina nanokompozitnog lema postepeno opada, ali ta promena gustine je između 0,008 i 0,032 g/cm³. Neznačajni pad gustine mogao bi se pripisati povećanju otpora kompaktiranja polaznog praha sa povećanjem masenog udela ojačivača. Čestice GNT-a imaju veoma malu gustinu od samo 1,06 g/cm³ [30], što je značajno manje u odnosu na gustinu polaznog lema, koja iznosi oko 7,12 g/cm³. Shodno tome i malom masenom udelu ojačivača u nanokompozitnom lemu, uticaj GNT-a na gustinu nanokompozitnog lema je veoma mali.

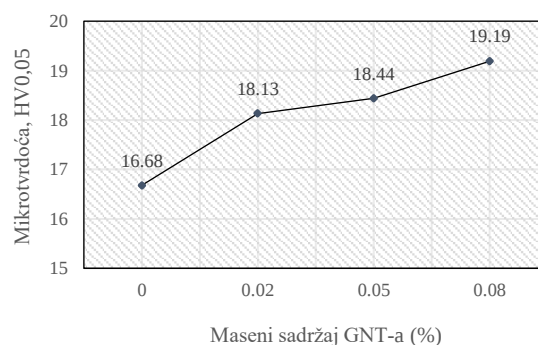


Slika 6 - Promena gustine nanokompozitnog lema Sn-0,7 Cu u zavisnosti od masenog sadržaja GNT-a

Mikrotvrdoća

Promena mikrotvrdoće nanokompozitnog lema u zavisnosti od masenog sadržaja GNT-a predstavljena je na slici 7. Može se zapaziti da sa povećanjem masenog sadržaja GNT-a dolazi do povećanja vrednosti mikrotvrdoće, što su Lv i saradnici takođe potvrdili u svom radu [30]. Čist lem Sn-0,7 Cu ima mikrotvrdoću

od 16,68 HV_{0,05}, dok lem sa sadržajem GNT-a od 0,08% ima mikrotvrdoću od 19,19 HV_{0,05} (za 15,04% veću od polaznog Sn-0,7Cu lema).



Slika 7 - Promena mikrotvrdoće nanokompozitnog lema Sn-0,7Cu u zavisnosti od masenog sadržaja GNT-a

Analizom dobijenih rezultata zapaža se rastući trend vrednosti mikrotvrdoće nanokompozitnih lemo-va sa povećanjem sadržaja GNT-a. Povećanje mikrotvrdoće pripisuje se, pre svega, ravnomernoj distribuciji GNT-a i usitnjavanju mikrostrukture sa povećanjem njihovog sadržaja. Takođe, veći sadržaj GNT-a smanjuje međučestično rastojanje, pa je otežano kretanje dislokacija, što takođe uslovljava povećanje mikrotvrdoće. Veći sadržaj GNT-a dovodi i do povećanja napreznja usled razlike u koeficijentu termičkog širenja matrice i ojačivača [30]. Napreznja izazivaju deformaciju kristalne rešetke metalne osnove i nagomilavanje dislokacija, što je još jedan uslov za povećanje tvrdoće.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazan uticaj GNT na osobine nanokompozitnog lema sistema Sn-0,7Cu. Nanokompozitni lem je dobijen tehnikom MP. Istražen je uticaj čestica GNT-a na mikrostrukturu, gustinu i mikrotvrdoću nanokompozitnog lema.

- Analiza mikrostrukture pokazala je da nanokompozitni lem ima homogenu i sitnozrniju mikrostrukturu u odnosu na polazni lem Sn-0,7Cu. Čestice GNT-a su ravnomerno raspoređene duž granica zrna, što rezultira finijom dendritnom β-Sn strukturom. Sa povećanjem masenog sadržaja GNT-a dolazi do usitnjavanja zrna.
- Posmatrana promena gustine nanokompozitnog lema ima opadajući trend, kao rezultat male gustine GNT-a, ali je zanemarljiva zbog malog masenog udela ojačivača u nanokompozitnom lemu.
- Vrednosti mikrotvrdoće nanokompozitnog lema rastu sa povećanjem sadržaja ojačivača, što se pripisuje ravnomernoj distribuciji GNT i usitnjavanju mikrostrukture. Ravnomerni raspored GNT

omogućava prenos opterećenja sa martice na ojačavajuću fazu i blokira kretanje dislokacija, što uslovljava povećanje tvrdoće.

Glavni problem pri izradi kompozitnih lemova ovih legura jeste nehomogena distribucija ojačivača. Stoga, buduća istraživanja treba da budu fokusirana na pronalaženju odgovarajućih tehnika dobijanja kompozitnih lemova koje obezbeđuju homogenu distribuciju ojačivača po čitavoj zapremini lema.

5. ZAHVALNICA

Istraživanje predstavljeno u ovom radu sprovedeno je uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u okviru finansiranja naučno-istraživačkog rada na Univerzitetu u Beogradu, Tehničkom fakultetu u Boru, prema ugovoru sa registracionim brojem 451-03-65/2024-03/200131.

LITERATURA

- [1] Mohd S, Hazizi M. H, Ahmad Z. A, Hussin K, Ahmad KR. Wettability, electrical, and mechanical properties of 99.3 Sn-0.7 Cu/Si3N4 novel lead-free nanocomposite solder. *In Advanced Materials Research*, Vol. 277, pp. 106-111, 2011.
- [2] Shen J, Chan Y. C. Research advances in nanocomposite solders. *Microelectronics Reliability*, Vol. 49, No. 3, pp. 223-234, 2009.
- [3] Puttlitz K. J, Stalter K. A. *Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies*. CRC Press, 2004.
- [4] Ma H, Suhling J. C. A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging. *Journal of materials science*, Vol.44, pp. 141-1158, 2009.
- [5] Chiang H. W, Chen JY, Chen M. C, Lee J. C, Shiau G. Reliability testing of WLCSP lead-free solder joints. *Journal of electronic materials*, Vol 35, pp. 1032-1040, 2006.
- [6] Keller J, Baither D, Wilke U, Schmitz G. Mechanical properties of Pb-free SnAg solder joints. *Acta Materialia*, Vol 59, No. 7, pp. 2731-2741, 2011.
- [7] Zhang L, Cui J. H, Han J. G, He C. W, Guo Y. H, Yuan J.M. Finite element analysis of SnAgCu (Zn, Co, Fe) lead-free solder joints for electronic packaging. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, Vol. 15, No. (3-4), pp. 197-206, 2014.
- [8] Devaki R. S, Murthy G. S. Evaluation of bulk mechanical properties of selected lead-free solders in tension and in shear. *Journal of materials engineering and performance*, Vol. 22, pp. 2359-2365, 2013.
- [9] Su Y. A, Tan L. B, Tee T. Y, Tan V. B. Rate-dependent properties of Sn–Ag–Cu based lead-free solder joints for WLCSP. *Microelectronics Reliability*, Vol. 50, No 4, pp. 564-576, 2010.
- [10] His C. S, Lin C. T, Chang T. C, Wang M. C, Liang MK. Interfacial reactions, microstructure, and strength of Sn-8Zn-3Bi and Sn-9Zn-Al solder on Cu and Au/Ni (P) pads. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 41, pp. 275-284, 2010.
- [11] Garcia L. R, Osório W. R, Garcia A. The effect of cooling rate on the dendritic spacing and morphology of Ag3Sn intermetallic particles of a SnAg solder alloy. *Materials & Design*, Vol. 32, No, 5, pp. 3008-3012, 2011.
- [12] Wu C. M. L, Yu D. Q, Law C. M. T, Wang L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions. *Materials Science and Engineering*, Vol. 44, No. 1, pp. 1-44, 2004.
- [13] Tsao L. C, Chang S. Y. Effects of Nano-TiO₂ additions on thermal analysis, microstructure and tensile properties of Sn₃. 5Ag₀. 25Cu solder. *Materials & Design*, Vol. 31, No. 2, pp. 990-993, 2010.
- [14] Nai S. M. L, Wei J, Gupta M. Improving the performance of lead-free solder reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 423, No (1-2), pp. 166-169, 2006.
- [15] Han Y. D, Nai S. M. L, Jing H. Y, Xu L. Y, Tan C. M, Wei J. Development of a Sn–Ag–Cu solder reinforced with Ni-coated carbon nanotubes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 22, pp. 315-322, 2011.
- [16] Garg R, Dutta N. K, Roy CN. Work function engineering of graphene. *Nanomaterials*, Vol. 4, No. 2, pp. 267-300, 2014.
- [17] Wallace P. R. The band theory of graphite. *Physical review*, Vol 71, No. 9, pp. 622. 1947.
- [18] Kim E. A, Neto A. C. Graphene as an electronic membrane. *Europhysics Letters*, Vol. 84, No (5), pp. 57007, 2008.
- [19] Geim A. K, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature materials*, Vol. 6, No. 3, pp. 183-191, 2007.
- [20] Geim A. K. Graphene: status and prospects. *Science*, Vol. 324, No 5934, pp. 1530-1534, 2009.
- [21] Chen Z, Jang W, Bao W, Lau CN, Dames C. Thermal contact resistance between graphene and silicon dioxide. *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No 16, pp. 161910, 2009.
- [22] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M. S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size

- effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, Vol. 54, No. 24, pp. 17954, 1996.
- [23] Wakabayashi K, Fujita M, Ajiki H, Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, Vol. 59. No. 12, pp. 8271, 1999.
- [24] Weiss NO, Zhou H, Liao L, Liu Y, Jiang S, Huang Y, Duan X. Graphene: an emerging electronic material (Adv. Mater. 43/2012). *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 43, pp. 5776-5776, 2012.
- [25] Neto AC, Guinea F, Peres N. M, Novoselov K. S, Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, Vol. 81, No. 1, pp. 109, 2009.
- [26] Zhao M, Zhang L, Liu Z. Q, Xiong M. Y, Sun L. Structure and properties of Sn-Cu lead-free solders in electronics packaging. *Science and technology of advanced materials*, Vol. 20, No. 1, pp. 421-444, 2019.
- [27] Wu S, Kang H, Qu P. Study of Sn-Zn lead-free solder by alloying. *Electron. Process Technol*, Vol. 29, No. 2, pp. 66-70, 2008.
- [28] Hung F. Y, Lui T. S, Chen L. H, He N. T. Resonant characteristics of the microelectronic Sn-Cu solder. *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 457, No (1-2), pp. 171-176, 2008.
- [29] Yang W, Lv Y, Zhang X, Wei X, Li Y, Zhan Y. Influence of graphene nanosheets addition on the microstructure, wettability, and mechanical properties of Sn-0.7 Cu solder alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, No. 17, pp. 14035-14046, 2020.
- [30] Lv Y, Yang W, Mao J, Li Y, Zhang X, Zhan Y. Effect of graphene nano-sheets additions on the density, hardness, conductivity, and corrosion behavior of Sn-0.7 Cu solder alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, pp. 202-211, 2020.

SUMMARY

A STUDY ON THE INFLUENCE OF GRAPHENE NANO-SHEETS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF LEAD-FREE SN-0.7CU SOLDER ALLOY

Numerous research studies on composite solder materials have aimed to develop sustainable lead-free solders. The production of various types of lead-free solders has been seriously investigated worldwide as an alternative to harmful Pb solders. The study examined the influence of graphene nanoparticles on the microstructure, density, and microhardness of lead-free Sn-0.7Cu solder. Graphene was used in the form of graphene nano-sheets (GNSs) with variable weight content and the nano-composite solder was obtained by powder metallurgy method. The purpose of the study was to utilize reinforcement to improve the physical and mechanical properties of solder materials. It was observed that the GNS particles were evenly distributed along the grain boundaries, resulting in a finer dendritic β -Sn structure and higher microhardness values. The addition of GNS particles to the Sn-0.7Cu solder matrix increased the microhardness values by 15%, while the density of the composite solder was slightly reduced.

Key Words: Lead-free solder alloys, graphene nanosheets, powder metallurgy.